

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(61)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 23 f, 1/00

C 23 f, 3/04

C 23 g, 1/10

DEUTSCHES PATENTAMT



PATENTAMT

(62)

Deutsche Kl.: 48 d1, 1/00
48 d1, 3/04
48 d2, 1/10

(10)

Offenlegungsschrift 2 421 313

(11)

Aktenzeichen: P 24 21 313.6-45

(21)

Anmeldestag: 2. Mai 1974

(22)

Offenlegungstag: 7. November 1974

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 2. Mai 1973 2. Mai 1973 29. Mai 1973 24. Juli 1973

(33)

Land: Japan

(31)

Aktenzeichen: 49348-73 49349-73 59969-73 83296-73

(54)

Bezeichnung: Lösung zur chemischen Auflösungsbehandlung von Zinn oder seinen Legierungen

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: The Furukawa Electric Co. Ltd., Tokio

Vertreter gem. §16 PatG: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Shiga, Shoji, Nikko, Tochigi (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2 421 313

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmar.r.
Dr. R. Koenigsberger - Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dr. F. Zumstein jun.
PATENTANWÄLTE

2421313

TELEFON: SAMMEL-NR. 2253 41
TELEX 529979
TELEGRAMME: ZUMPAT.
POSTSCHECKKONTO:
MÜNCHEN 91139-809, BLZ 700100 80
BANKKONTO: BANKHAUS H. AUFHÄUSER
KTO.-NR. 397997, BLZ 700306 00

8 MÜNCHEN 2,
BRÄUHAUSSTRASSE 4

97/N

Case 49 P 216-3

THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD., Tokyo/Japan

Lösung zur chemischen Auflösungsbehandlung
von Zinn oder seinen Legierungen

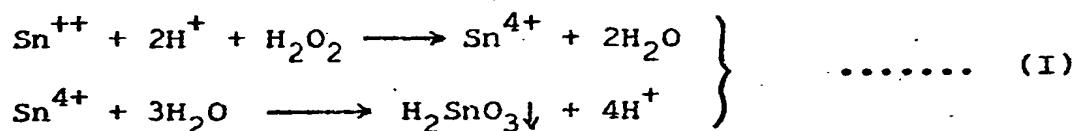
Die Erfindung betrifft eine Lösung zur chemischen Auflösungsbehandlung von Zinn oder seinen Legierungen und insbesondere eine wäßrige Lösung, bestehend aus Säure, Oxydationsmittel und einem Mittel zur Stabilisierung von Zinnionen.

Bislang wurde die Behandlung von Zinn oder seinen Legierungen mittels chemischer Auflösung, z.B. Beizen, Ätzen, chemisches Fräsen (chemical milling) oder chemisches Polieren, im allgemeinen mit einer wäßrigen Lösung durchgeführt, bestehend aus einer starken Säure und einem Oxydationsmittel, wie Chromsäure oder Salpetersäure. Jedoch verwendet jedes Verfahren nach dem Stand der Technik Materialien, die außerordentlich giftige Substanzen entwickeln, wie sechswertige Chromionen und Stickstoffoxydgas bzw. Stickoxyde, wobei umfangreiche Ausrüstungen und ein großer Aufwand notwendig sind, um die Umweltverunreinigung zu vermeiden und die Umgebung des Arbeitsplatzes zu verbessern. Demzufolge werden nunmehr diese

409845/1098

üblichen Verfahren nicht nur als unwirtschaftlich befunden, sondern auch unerwünscht im Hinblick auf die Sicherheit der Umwelt.

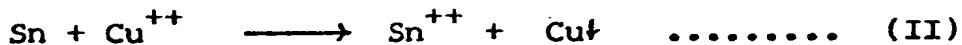
Im Hinblick auf die oben erwähnte Situation wurde es ins Auge gefaßt, eine wäßrige Lösung zu verwenden, bestehend aus einem anorganischen Peroxyd, z.B. Wasserstoffperoxyd, Persulfat oder Perborat und Schwefelsäure, Amidosulfosäure bzw. Amidoschweifelsäure, Phosphorsäure oder Chlorwasserstoffsäure, nämlich eine saure Lösung des Peroxyds. Die Anwendung dieser Lösung auf Zinn oder seine Legierungen bewirkt jedoch, daß das gelöste Zinn-(II)-ion durch das Peroxyd oxydiert wird, wobei weiße kolloidale meta-Zinnsäure nach der folgenden Gleichung (I) gebildet wird:



Diese Reaktion schreitet schnell fort und wird von dem Nachteil begleitet, daß die Oberfläche des ausgesetzten Metalls durch eine filmartige Verschmutzung aus meta-Zinnsäure verunreinigt wird, wobei jegliche weitere Auflösung des Zinns verhindert wird. Auf einem wichtigen industriellen Sektor, der sich von dem unterscheidet, bei dem Zinn oder seine Legierungen allein durch chemische Auflösung unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens behandelt werden, wurde in der Praxis ein Verfahren angewandt zur Auflösung von Zinn oder seinen Legierungen, mit denen ein Kupfermaterial überzogen ist, wobei man dieses Basis-Kupfermaterial zur Wiederverwendung ohne seine Auflösung wiedergewinnt. Z.B. wurde (beispielsweise in der JA-PS 16740 und der veröffentlichten japanischen Patentanmeldung 4857/52) ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem man Reste bzw. Ausschuß (scraps) aus Kupfermaterial, überzogen mit Zinn oder seinen Legierungen, das seine wirksame Lebensdauer überschritten hatte, oder Reste bzw. Ausschuß, erhalten als Folge der maschinellen Herstellung, eines ähnlich platierten Kupfermaterials in einer

409845/1098

wäßrigen Lösung, bestehend aus Säure und Kupfersalz als Oxydationsmittel, eintaucht und Zinn oder seine Legierungen, mit denen das Kupfermaterial überzogen ist, selektiv auflöst, indem man dieses durch das in der Lösung gelöste Kupferion ersetzt auf Grund der verschiedenen Ionisationsneigungen von Kupfer und Zinn gemäß der folgenden Gleichung (II):



Obwohl das vorstehende Verfahren mit Hilfe einfacher Ausrüstung leicht betrieben werden kann und für die praktische Verwendung als brauchbar angesehen wird, ist dennoch die verwendete Lösung aus den nachstehend angegebenen beiden Gründen instabil, was zu einer nicht zufriedenstellenden Reinheit des gewonnenen Kupfermaterials, zu Schwierigkeiten bei der Fortführung eines stabilen bzw. konstanten Betriebs und demzufolge zur Abnahme der Produktivität führt:

1. Das in der Lösung aufgelöste zweiwertige Zinnion wird durch den atmosphärischen Sauerstoff zu dem instabilen vierwertigen Ion oxydiert, wobei meta-Zinnsäure gemäß der folgenden Gleichung (III) entsteht:



Diese meta-Zinnsäure schlägt sich auf der Oberfläche des Kupfermaterials in Form eines weißen Films nieder, was zu einer geringen Reinheit des gewonnenen Kupfermaterials führt.

2. Insbesondere wenn Kupferionen anwesend sind, schreitet die durch die vorstehende Gleichung (III) angegebene Reaktion rasch fort. Die Gegenwart von nur etwa 10 ppm Kupferion in einer sauren Zinnlösung beschleunigt nämlich diese Reaktion selbst bei Raumtemperatur erheblich bzw. heftig. Demzufolge weist die Lösung einen weißen trüben Zustand auf, und das Kupferion wird zum Teil zu metallischem Kupfer oder Kupfer-(I)-oxyd reduziert. Da beim Versuch,

409845/1098

die Reinigungsreaktion gemäß Gleichung (II) bei hoher Temperatur schnell voranzutreiben, zur Bildung von meta-Zinnsäure mit anschließender Verhinderung des Betriebes führt, war es übliche Praxis, diese Reinigung bei Raumtemperatur, wozu es einiger Stunden bedurfte, durchzuführen. Selbst bei Raumtemperatur jedoch wird die meta-Zinnsäure gebildet und auf der Oberfläche von Materialien aus Kupfer oder Kupferlegierungen niedergeschlagen, weswegen der Schritt zur Entfernung der abgeschiedenen meta-Zinnsäure notwendig ist. Weiterhin ist es außerordentlich schwierig, den kolloidalen feinen Niederschlag aus meta-Zinnsäure in der Lösung zu entfernen.

Wie oben erwähnt, war jedes Verfahren nach dem Stand der Technik zur Behandlung von Zinn oder seinen Legierungen durch chemische Auflösung von dem Nachteil begleitet, daß, unabhängig vom Zweck, weswegen die Behandlung beabsichtigt war, eine meta-Zinnsäure-Verunreinigung auf der Oberfläche des metallischen Materials (z.B. Kupfermaterials) während der chemischen Auflösung gebildet wurde, wodurch ihr Fortschreiten behindert wurde.

Es ist demgemäß Ziel der Erfindung, eine Lösung zur chemischen Auflösungsbehandlung von Zinn oder seinen Legierungen zu schaffen, die es ermöglicht, diese Auflösung ohne Bildung einer meta-Zinnsäure-Verunreinigung durchzuführen.

Ein anderes Ziel der Erfindung ist es, eine lange Zeit wirksame Lösung zur chemischen Auflösungsbehandlung von Zinn oder seinen Legierungen zu schaffen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, eine Lösung zur chemischen Auflösungsbehandlung von Zinn oder seinen Legierungen zu schaffen, die es ermöglicht, daß nur Überzüge aus Zinn oder seinen Legierungen von dem Basis-Kupfermaterial zu seiner leichten Wiedergewinnung aufgelöst werden.

Gemäß einem Merkmal der Erfindung wird eine Lösung zur chemischen Auflösungsbehandlung von Zinn oder seinen Legierungen geschaffen, welche umfaßt eine wäßrige Lösung, bestehend aus 0,03 bis 10 Mol/l eines Oxydationsmittels, 0,1 bis 10 g-Ion/l, ausgedrückt als Wasserstoffionenkonzentration, einer Säure, 0,001 bis 10 Mol/l mindestens eines Zinnionen stabilisierenden Mittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Fluorid, einem anorganischen Fluorkomplexsalz, enthaltend ein Fluoratom als einen Liganden, einem Titansalz, einem dreiwertigen Chromsalz, einem Eisensalz, einem Antimonsalz und einem Vanadinsalz, und im übrigen aus Wasser.

Erfindungsgemäß umfassen Zinnlegierungen Bronze, Phosphorbronze (phosphor bronze), Blei-Zinn-Lötmetall und Nickel-Zinn-Legierungen, obwohl die Erfindung nicht darauf beschränkt ist.

Der Ausdruck "Kupfermaterial, überzogen mit Zinn oder seinen Legierungen", wie er hier verwendet wird, bedeutet Kupfer oder seine Legierungen, deren Oberfläche zum Teil oder ganz mit Zinn oder seinen Legierungen überzogen ist. Das mit Zinn oder seinen Legierungen überzogene Kupfermaterial umfaßt elektrisch leitendes Material, bestehend aus reinem Kupferdraht oder Bronzedraht, plattiert in einer Stärke von 0,5 bis 5 μ mit Zinn oder seinen Legierungen, enthaltend z.B. eine geringe Menge Blei, Antimon oder Cadmium; Lötmetall-plattiertes (solder-plated) Kupfer oder Lötmetall-plattierte Kupferlegierungen, die als Verdrahtung für elektronische Vorrichtungen verwendet werden, und Kupfer- oder Kupferlegierungen, die als gelöste elektrische Teile oder Wärmeaustauscher (z.B. Automobil-Kühler) verwendet werden.

Der Ausdruck "Überzug", wie er hier verwendet wird, bedeutet Metalle derselben oder verschiedenen Art, die chemisch oder metallurgisch miteinander verbunden sind oder aneinander haf-ten, z.B. Metalle, die durch Elektroplattieren, Heiß-Tauch-Überziehen (hot-dip coating), Überziehen durch Vakuumverdampfung, Metallisieren usw., miteinander integrierend verbunden

409845/1098

sind, mechanisch kompoundierte Metalle und verschweißte Metallteile. Jedoch ist die Erfindung nicht darauf beschränkt. Der Ausdruck "chemische Auflösungsbehandlung", wie er hier verwendet wird, bedeutet das Verfahren der chemischen Auflösung eines Teils oder des Ganzen von Metallen sowie auch von Metallverbindungen, wie Korrosionsprodukte, die auf der Oberfläche von Metallen abgelagert sind. Industriell umfaßt diese Behandlung das Beizen, Ätzen, chemische Fräsen, chemische Polieren und die Auflösungsbehandlung einer Mischung von Metallen, um einen Teil der Metallkomponenten zurückzugewinnen (Auslaugen).

Ein erfindungsgemäß zu verwendendes Oxydationsmittel umfaßt organische Peroxyde, wie Wasserstoffperoxyd, Persulfat und Perborat, und Salze von Metallen mit edlerer Ionisationsneigung als Zinn. Jedes dieser Oxydationsmittel löst im Zusammenwirken mit einer Säure Metalle. Wenn das Oxydationsmittel in der erfindungsgemäßen Lösung in einer kleineren Konzentration als 0,03 Mol/l enthalten ist, wird es einen geringeren Oxydationseffekt aufweisen. Wenn andererseits die Konzentration des Oxydationsmittels 10 Mol/l überschreitet, wird es schwierig sein, einen entsprechend höheren Oxydationseffekt zu erwarten bzw. zu erzielen. Daher bedeutet die Verwendung einer derart unangemessen großen Menge an Oxydationsmittel lediglich eine Verschwendug. Demzufolge beträgt die Konzentration des Oxydationsmittels in der vorliegenden Erfindung 0,03 bis 10 Mol/l.

Wenn ein Überzug aus Zinn oder einer Legierung davon allein von dem Basis-Kupfermaterial aufgelöst wird, ist es bevorzugt, als Oxydationsmittel ein Salz eines Metalls zu verwenden, das eine edlere Ionisationsneigung aufweist als Zinn.

Wenn ein Teil oder das Ganze des Basis-Kupfermaterials, das mit dem Zinn oder einer Legierung davon überzogen ist, zusammen mit dem Überzug gelöst wird oder wenn Zinn oder eine Legierung allein durch chemische Auflösung behandelt werden,

ist es erwünscht, irgendeines der vorstehend genannten anorganischen Peroxyde als Oxydationsmittel zu verwenden.

Wenn das Oxydationsmittel aus dem Salz eines Metalls, das eine edlere Ionisationsneigung als Zinn aufweist, besteht, dann ist es bevorzugt, daß das Salz des Metalls eine Konzentration von 2 bis 50 g/l, ausgedrückt als in dem Salz enthaltenes Metall, aufweist.

Je höher die Konzentration des Oxydationsmittels innerhalb des erfindungsgemäß zulässigen Bereichs ist, desto schneller wird die chemische Auflösung durch die erfindungsgemäße Lösung, die das Oxydationsmittel enthält, bewirkt. Insbesondere, wenn das Oxydationsmittel, bestehend aus einem anorganischen Peroxyd, in einer höheren Konzentration verwendet wird als die in der Lösung enthaltene Säure, kann das chemische Polieren wirksam durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß verwendete Säuren umfassen Schwefelsäure, Amidoschwefelsäure bzw. Amidosulfosäure bzw. Sulfamidsäure, Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure, wobei es erwünscht ist, daß deren Wasserstoffionen in einer Konzentration von 0,1 bis 10 g-Ion/l vorliegen. Während Schwefelsäure üblicherweise auf Grund ihres niedrigen Kosten verwendet wird, werden Essigsäure, Amidoschwefelsäure, Fluorborkieselsäure (fluoro-borosilicic acid) usw. mit Vorteil zur Behandlung von Zinnlegierungen, die Blei enthalten, durch chemische Auflösung verwendet. Wenn die Säure eine niedrigere Wasserstoffionenkonzentration als 0,1 g-Ion/l aufweist, dann ist die Lösung für die chemische Auflösung von Metallen praktisch unwirksam. Wenn die Konzentration der Wasserstoffionen 10 g-Ion/l überschreitet, nimmt die chemische Auflösung ab.

Das Zinnionen stabilisierende Mittel, das erfindungsgemäß verwendet wird, ist mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus löslichen Fluoriden; anorganischen Fluorkomplexverbindungen, die ein Fluoratom als Liganden enthalten; Titansalzen; dreiwertigen Chromsalzen; Eisen-

409845/1098

2421313

salzen; Antimonsalzen und Vanadinsalzen. Beispielsweise umfassen die genannten Zinnionen stabilisierenden Mittel Natriumfluorid; Ammoniumhydrogenfluorid, eine Fluorsäure(fluoric acid); Natriumfluorborat; Natriumhexafluorsilicat; Kaliumhexafluorotitanat; Kaliumhexafluorozirkonat; künstlichen Kryolith; Titanmonosulfat; Titandisulfat; Titantrichlorid; Chromsulfat; Chromalaun; Eisenalun; Eisen-(III)-fluorid; Antimonsulfat; Ammonium-meta-vanadat und Natrium-ortho-vanadat. Alle vorstehend genannten Verbindungen sind für die Stabilisierung von Stannoionen und zur Verhinderung der Ausfällung von meta-Zinnsäure und der Bildung einer Verunreinigung davon geeignet.

Eine niedrigere Konzentration des Zinnionen stabilisierenden Mittels als 0,001 Mol/l bringt keinen praktischen Effekt. Obwohl dieses Mittel mit seiner zunehmenden Konzentration einen größeren Effekt aufweist, ist von einer höheren Konzentration als 10 Mol/l keine entsprechend größere Zinnionen stabilisierende Wirkung zu erwarten. Daher ist die Verwendung einer derart hohen Konzentration nicht nur unwirtschaftlich, sondern auch unpraktisch. Daher sollte das Zinnionen stabilisierende Mittel in Konzentrationen im Bereich von 0,001 bis 10 Mol/l oder vorzugsweise von 0,05 bis 5 Mol/l verwendet werden.

Unter den vorstehend genannten Zinnionen stabilisierenden Mitteln verhindert die Verwendung von Fluoriden oder Fluorkomplexsalzen, die ein Fluoratom als Liganden enthalten, zusammen mit Salzen von Metallen, z.B. Titan, die Bildung von meta-Zinnsäure über eine besonders lange Zeitspanne. Wenn daher Zinn oder Legierungen davon durch die chemische Auflösung behandelt werden, insbesondere bei einer hohen Temperatur, wie z.B. 40°C, ist es bevorzugt, Fluor enthaltende Verbindungen zu verwenden. Unter diesen Fluor enthaltenden Verbindungen sind Fluorkomplexverbindungen, enthaltend ein Fluoratom als Liganden, in der Praxis wirksamer als die Fluoride. Der Grund dafür ist, daß eine von diesen Komplexverbindungen abgeleitete Fluorsäure, z.B. Hexafluorotitansäure oder Fluoroborsäure, eine weitaus geringere Toxizität oder Korrosionswirkung aufweist als Fluorwasserstoff, der von den Fluoriden, wie

409845/1098

2421313

Natriumfluorid, abgeleitet wird, der in der erfindungsgemäßen sauren Lösung erzeugt wird. Dies trifft auch für die Abfalllösung zu, die von einer Anlage zur chemischen Auflösungsbehandlung von Zinn oder von Zinnlegierungen abgelassen wird. Wenn eine Lösung von Fluoriden, die mit dieser Abfallflüssigkeit mitgetragen wird, selbst mit Calciumhydroxyd neutralisiert wird, ist es schwierig, die Menge an rückständigem Fluor auf niedriger als 10 ppm zu verringern. Im Gegensatz hierzu können Hexafluortitansäure oder Hexafluorsilicate mit demselben Neutralisationsmittel auf 2 bis 3 ppm neutralisiert werden.

Wie oben erwähnt, wird die erfindungsgemäße Lösung zur chemischen Auflösung an verschiedenen Gegenständen, für die die chemische Auflösung beabsichtigt ist, angewandt, indem man die Anteile der drei Komponenten in geeigneter Weise steuert. Jedoch kann die Lösung weiterhin 8-Oxychinolin, Salze von kondensierter Phosphorsäure, Harnstoff, aliphatische Alkohole oder Carbonsäuren als Stabilisatoren für die erfindungsgemäß verwendeten anorganischen Peroxyde enthalten. Wenn die Lösung insbesondere bei hohen Temperaturen verwendet wird, ist der Effekt dieses Peroxyd-stabilisierenden Mittels hervorstechend.

Die folgenden Versuche, Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutern die Erfindung näher, ohne sie jedoch zu beschränken.

Versuch 1

Es wurden Versuche zur Ermittlung des Unterdrückungseffekts der Kupferbildung durchgeführt, um die für die Bildung eines Kupferniederschlags benötigte Zeitspanne zu messen, wenn Fluorionen oder Fluor enthaltende Komplexionen der sauren Lösung eines Kupfersalzes, enthaltend zweiwertige Zinnionen (Sn^{++}), zugegeben wurden.

Die verwendeten Lösungen besaßen jeweils ein Volumen von 300 ml und bestanden aus 1 g/l, bezogen auf die Kupferkonzentration, Kupfersulfat, 15 g/l, bezogen auf Zinnionen- (Sn^{++}) -Konzentration, Zinn-(II)-sulfat, 100 g/l Schwefelsäure und verschiedenen

409845/1098

Fluorverbindungen, zugegeben unter den verschiedenen in der nachstehenden Tabelle I angegebenen Fluorkonzentrationen. Diese Lösungen wurden bei einer Temperatur von 15°C belassen und während 30 Tagen hinsichtlich eines Kupferniederschlags beobachtet, wobei die erhaltenen Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle I zusammengefaßt sind.

Tabelle I

Konzentrationen der zugegebenen Fluorverbdg.(g/l)	Benötigte Zeit zur Bildung des Kupferniederschlags (Tage)
ohne Fluorverbindung	1
NaF 0,01	1
" 0,05	2
" 0,1	3
" 1,0	16
" 10,0	Kein Cu-Niederschlag selbst nach 30 Tagen nach Zugabe
Cu(BF ₄) ₂ 0,05	2
" 0,1	2
" 1,0	18
" 10,0	Kein Cu-Niederschlag selbst nach 30 Tagen nach Zugabe
Na ₂ SiF ₆ 10,0	Kein Cu-Niederschlag selbst nach 30 Tagen nach Zugabe
Na ₂ TiF ₆ 1,0	15
" 10,0	Kein Cu-Niederschlag selbst nach 30 Tagen nach Zugabe

409845/1098

Wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht, erschien in der keine Fluorverbindung enthaltenden Lösung bereits nach einem Tag nach Beginn des Versuchs ein rötlicher Kupferniederschlag. Der rötliche Kupferniederschlag erschien auch in einer Lösung, enthaltend 0,01 g/l Natriumfluorid (NaF) bereits einen Tag nach Zugabe der Fluorverbindung. Im Gegensatz dazu bildete sich ein ähnlicher rötlicher Niederschlag aus Kupfer bei Zugabe von 0,05 g/l NaF innerhalb 2 Tagen und bei Zusatz von 0,1 g/l davon innerhalb 3 Tagen. Es wurde somit gefunden, daß die Zugabe einer größeren NaF-Menge als 0,05 g/l die Ausfällung von Kupfer zu verhindern begann. Eine erhöhte Zugabe von NaF ergab einen erhöhten Unterdrückungseffekt für diese Ausfällung, die Zugabe von 1 g/l NaF erlaubte nämlich die Ausfällung von Kupfer erst 16 Tage nach der Zugabe. Die Zugabe von 10 g/l NaF verhinderte vollständig das Auftreten jeglichen Kupferniederschlags während des 30-tägigen Versuchs. Der im wesentlichen gleiche Zinn-stabilisierende Effekt wurde bezüglich des Fluorborations, des Hexafluorsilications und des Hexafluortitanations beobachtet.

Versuch 2

Es wurden Versuche zur Bestimmung der zur Bildung von meta-Zinnsäure benötigten Zeit durch Zugabe von Metallsalzen einschließlich verschiedener Metallionen zu den folgenden sauren Lösungen von Metallsalzen, die Schwefelsäure enthielten, durchgeführt.

Es wurden Lösungen jeweils von einem Volumen von etwa 300 ccm hergestellt durch Zugabe von Metallsalzen, enthaltend verschiedene, in Tabelle II angegebene Metallionen, zu einer wäßrigen sauren Lösung, bestehend aus 10 g Kupfer/l Kupfersulfat, 10 g Sn/l Stannosulfat und 200 g/l Schwefelsäure. Die so hergestellten gemischten Lösungen wurden bei 30°C belassen, und es wurde innerhalb des Zeitintervalls von 60 Tagen die für die Bildung eines meta-Zinnsäure-Niederschlags benötigte Zeit bestimmt, wobei die Ergebnisse in Tabelle II angegeben sind. Wie aus Tabelle II hervorgeht, konnte die

409845/1098

2421313

Ausfällung von meta-Zinnsäure durch Zugabe der vorstehenden Metallsalze, enthaltend Metallionen, wirksam verhindert werden. Höhere Konzentrationen an Eisen-(II)-ionen als 0,05 g/l (Proben 3 bis 7) wiesen den Effekt der Unterdrückung der Bildung von meta-Zinnsäure auf. Bei einer Konzentration von 1 g/l begann dieser Unterdrückungseffekt oder Zinn-Stabilisierungseffekt in einem im wesentlichen konstanten Ausmaß hervorzutragen. Das Eisen-(III)-ion (Probe 8) war ebenfalls wirksam, obwohl der Effekt etwas geringer war als derjenige des Eisen-(II)-ions. Eisenacetat (Probe 10) besaß einen ähnlich großen Effekt. Die Chromionen (Probe 11) und Titanionen (Proben 13 und 14) wiesen einen besonders auffälligen Effekt auf. Die Antimonionen (Probe 12) und Vanadinionen (Proben 15 und 16) wiesen einen etwas kleineren Effekt auf. Die Zugabe des Fluorions zum Eisen-(II)-ion (Probe 18) und des Fluorsilications zum Eisen-(II)-ion (Probe 19) war zur Unterdrückung der Bildung von meta-Zinnsäure wirksamer. Dieser Unterdrückungseffekt wurde am suffälligsten durch eine Kombination von Titanionen und Hexafluortitanationen (Proben 20 bis 23) erzielt.

409845/1098

2421313

Tabelle II

Probe (Ver- gleich)	Additiv	Konzentration	Z.Bildg.v.m-Sn-Säurenied.benöt.Zeit (Tage)
	keines	-	1
2	FeSO ₄	0,01 g/F1	1
3	"	0,05 "	2
4	"	0,1 "	5
5	"	1,0 "	30
6	"	10,0 "	35
7	"	50,0 "	33
8	Fe(SO ₄) ₃	10,0 "	25
9	FeBO ₄	5 "	
	Fe(SO ₄) ₃	5 "	30
10	Fe(CH ₃ COO) ₂	1 "	31
11	Cr ₂ (SO ₄) ₂	5 g-Cr/l	>60
12	Sb ₂ (SO ₄) ₃	1 g-Sb/l	20
13	TiCl ₃	5 g-Ti/l	>60
14	Ti(SO ₄) ₂	5 "	>60
15	NaVO ₃	3 g-V/l	10
16	H ₂ VO ₃	3 "	24
17	Fe(BF ₄) ₂	5 g-Fe/l	>60
18	FeSO ₄	1 "	
	NaF	1 gF/l	43
19	FeSO ₄	1 g-Fe/l	
	Na ₂ SiF ₆	1 g-F/l	45
20	Ti(SO ₄) ₂	1 g-Ti/l	
	Na ₂ TiF ₆	0.01 g-F/l	39
21	Ti(SO ₄) ₂	1 g-Ti/l	
	Na ₂ TiF ₆	1 g-F/l	50
22	Ti(SO ₄) ₂	1 g-Ti/l	
	Na ₂ TiF ₆	1 g-F/l	>60
23	Ti(SO ₄) ₂	1 g-Ti/l	
	Na ₂ TiF ₆	1 g-F/l	>60

409845/1098

Versuch 3

Verschiedene Materialien, die in der nachstehenden Tabelle III aufgeführt sind, wurden einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 15 g/l Natriumpersulfat, 120 g/l Schwefelsäure, 5 g Sn/l Stannosulfat, 1 g/l Kupfersulfat und 5 ccm/l Äthylalkohol zugegeben. Die so hergestellten gemischten Lösungen wurden bei 50°C belassen. Es wurde die für die Bildung eines weißen Niederschlags benötigte Zeit bestimmt, die in der Tabelle III angegeben ist.

Wenn irgendeines der in Tabelle III angegebenen Additive nicht verwendet wurde, wies die Lösung eine weiße Trübung in weniger als 1 Std. auf, und ein weißbräunlicher Niederschlag von meta-Zinnsäure erschien innerhalb einiger Stunden, was darauf hinweist, daß die Lösung sehr instabil war. Es wurde jedoch festgestellt, daß die Zugabe einer so geringen Menge wie 0,0001 Mol/l Natriumfluorborat dazu führte, die Ausfällung von meta-Zinnsäure zu unterdrücken bzw. zu verhindern. Es wurde gefunden, daß 0,001 Mol/l, insbesondere mehr als 0,01 Mol/l, des genannten Borats für die Verhinderung dieser Ausfällung wirksam waren. Bei einer höheren Konzentration als 0,1 Mol/l wies dieses Borat einen im wesentlichen konstanten deutlichen bzw. auffälligen Unterdrückungseffekt auf. Dies traf auch für Natriumfluorid und Titansulfat zu. Besonders wirksam waren Kaliumhexafluortitanat und Kaliumhexafluorzirkonat. Eisenfluorborat und eine Kombination von Natriumfluorborat und Titansulfat wiesen einen merklichen Effekt selbst bei niedriger Konzentration auf.

409845/1098

Tabelle III

Additiv	Konzentration (g Mol /l)	Für die Bildung von Niederschl. erforderliche Zeit (Tage)
keines	-	Ein weißer Niederschlag er- schien in weniger als 1 Stunde
NaBF ₄	0,0001	Ein weißer Niederschlag er- schien innerhalb weniger Stdn.
"	0,001	2
"	0,01	15
"	0,1	25
"	1	24
"	5	25
NaF	0,5	22
"	5	23
"	15	23
Na ₂ SiF ₆	0,5	20
K ₂ TiF ₆	"	30
K ₂ ZrF ₆	"	31
Na ₃ AlF ₆	"	21
Ti(SO ₄) ₂	0,0001	Ein weißer Niederschlag er- schien innerhalb einiger Stdn.
"	0,001	1
"	0,1	9
"	1	11
K ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₂ .24H ₂ O	0,1	14
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,025	10
Fe(BF ₄) ₃	0,05	24
Sb ₂ (SO ₄) ₃	"	4
Na ₃ VO ₄ .14H ₂ O	"	4
NaBF ₄	0,05	25
Ti(SO ₄) ₂	0,05	
FeF ₃	0,05	18

409845/1098

Beispiel 1

Abfall bzw. Reste von zinnplattierten elektrischen Kupferdrähten mit einem Durchmesser von 0,3 bis 1 mm, die mit einem Kunststoffmaterial überzogen waren, wurden mechanisch zu Stücken mit einer Länge von einigen mm geschnitten, und der Kunststoffüberzug wurde abgeschält. 10 g der kurzgeschnittenen zinnplattierten Kupferdrähte (die plattierte Zinnkomponente machte 0,41 % des Gesamtgewichts der Drähte aus) wurden in eine 20 l-Trommel aus Polyvinylchlorid, verkleidet mit einem "Saran"-Tuch bzw. mit "Saran"-Kunststoff, gegeben. Diese Trommel wurde aus einer faßartigen plattierten Apparatur improvisiert, deren äußere Wände von einer Vielzahl von Löchern durchbohrt war, damit die Flüssigkeit frei hindurchtreten kann, und wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 UpM rotiert.

Während die kurzgeschnittenen zinnplattierten Kupferdrähte in der Trommel gehalten wurden, wurden sie in eine wäßrige Lösung eingetaucht, die zur chemischen Auflösung von Zinn befähigt ist, welche bei 35°C gehalten wurde. Die Eintauchbehandlung wurde 2 Stunden fortgeführt, während die Trommel rotiert wurde. Die wäßrige Lösung besaß die folgende Zusammensetzung:

H ₂ SO ₄	50 g/l
CuSO ₄	5 g/l (als Kupferkonzentration)
NaF	10 g/l (als Fluorkonzentration)

Nach der Eintauchbehandlung während 2 Stunden in der vorstehenden wäßrigen Lösung wurde der Inhalt der Trommel mit Wasser gewaschen, wonach er getrocknet wurde. Der nunmehrige Inhalt bestand aus kurzen Drähten aus Kupfer, die im wesentlichen frei von den Zinnschichten waren. Die spektroskopische Analyse zeigte, daß die Zinnmenge, die noch an den kurzen Kupferdrähten haftete, lediglich 20 ppm betrug. Einige Partien der vorstehend genannten kurzgeschnittenen zinnplattierten Kupferdrähte wurden nacheinander der Zinnauflösungsbehandlung in derselben zinnauflösenden Lösung unterworfen, wobei manchmal einfach mit einer ausreichenden Menge Kupfersulfat ergänzt

409845/1098

wurde, um die Menge des in der Lösung aufgelösten Kupfers im Bereich von 1 bis 5 g/l zu halten. Obwohl die Menge des als Sn^{++} in der Lösung gelösten Zinns auf 30 g/l als Folge der wiederholten Zinnauflösungs-Verfahrensweise erhöht wurde, blieb die Lösung weiterhin im wesentlichen durchsichtig. Weiterhin betrug die rückständige Menge an an den Kupferdrähten noch anhaftendem Zinn nach jeder Auflösungsbehandlung so wenig wie 20 ppm.

Vergleich 1 (Stand der Technik)

Die Lösung von Zinn wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 wiederholt unter Verwendung der im wesentlichen gleichen Zinnauflösenden wäßrigen Lösung, mit dem Unterschied, daß überhaupt kein Natriumfluorid zugegeben wurde. Mit zunehmender Menge des aufgelösten Zinns wurde die Lösung trüber mit einer bräunlichen Färbung, offensichtlich auf Grund der Ausfällung von Kupfer und der Bildung von meta-Zinnsäure. Als die Zinnmenge in der Lösung auf etwa 30 g/l anstieg, wurde eine Menge von 210 ppm Zinn auf der Oberfläche der so behandelten kurzgeschnittenen Kupferdrähte zurückgehalten. Obwohl das Waschen mit Wasser dreimal länger als im obigen Fall wiederholt wurde, verringerte sich die Menge des zurückgehaltenen Zinns lediglich auf 140 ppm. Eine solche große rückständige Menge an Zinn, welches auf der Oberfläche der kurzgeschnittenen Kupferdrähte zurückgehalten wurde, war auf das feste Anhaften der ausgefallenen meta-Zinnsäure auf der Oberfläche zurückzuführen.

Beispiele 2 bis 6

Abfall bzw. Reste von zinnplattierten elektrischen Kupferdrähten mit einem Durchmesser von 0,3 bis 1 mm, die mit einem Kunststoffmaterial überzogen waren, wurden mechanisch zu kleinen Stücken von einigen mm Länge geschnitten, und der Kunststoffüberzug wurde abgeschält. 10 g der kurzgeschnittenen zinnplattierten Kupferdrähte (die aufplattierte Zinnkomponente machte 0,41 % des Gesamtgewichts der Drähte aus) wurden in dieselbe 20 l-Trommel des Beispiels 1 eingebracht. Während sie in dieser Trommel gehalten wurden, wurden einige Partien

der kurzgeschnittenen zinnplattierten Kupferdrähte während 1 Stunde in saure Lösungen getaucht, die die in Tabelle IV angegebenen Zusammensetzungen aufwiesen und bei 30°C gehalten wurden, während die Trommel rotiert wurde. Nach dem Eintau- chen wurde jeder Trommehinhalt mit Wasser gewaschen, wonach getrocknet wurde. Die chemische Analyse eines jeden Trommel- inhalts ergab die in Tabelle V aufgeführten Ergebnisse. Der Zinnauflösungs-Verfahrensschritt wurde mit derselben Art von Lösung öfters wiederholt, wobei manchmal mit einer ausrei- chenden Menge Kupfersulfat ergänzt wurde, um die Menge des gelösten Kupfers innerhalb des Bereiches von 5 bis 10 g/l zu halten. Selbst als die Zinnmenge in der Lösung auf 30 g/l anstieg, blieb die Lösung klar mit einer grünen Farbe, und die Menge des rückständigen Zinns, das an den so behandelten Kupferdrähten haftete, wurde auf weniger als 80 ppm in allen Fällen verringert.

409845/1098

Tabelle IV

	Zusammensetzung der Lösung
Beispiel 2	H_2SO_4 100 g/l CuSO_4 10 g-Cu/l FeSO_4 5 g-Fe/l
Beispiel 3	H_2SO_4 1100 g/l CuSO_4 10 g-Cu/l $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 10 g-Ti/l
Beispiel 4	H_2SO_4 100 g/l CuSO_4 10 g-Cu/l $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ 3 g-Cr/l
Beispiel 5	H_2SO_4 100 g/l CuSO_4 10 g-Cu/l $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ 1 g-Sb/l
Beispiel 6	H_2SO_4 100 g/l CuSO_4 10 g-Cu/l Ammonium metavanadat 2 g-V/l Künstlicher Kryolith 1 g-F/l

409845/1098

Tabelle V

Beispiel 2 Selbst als die Menge von Zinn in der Lösung auf 30 g/l anstieg, blieb die Lösung durchsichtig mit einer grünen Farbe, und die Menge des an den Kupferdrähten anhaftenden rückständigen Zinns wurde auf weniger als 80 ppm (untere Grenze der chemischen Analyse) erniedrigt.

Beispiel 3 Selbst als die Zinnmenge in der Lösung auf 30 g/l anstieg, blieb die Lösung durchsichtig, und die Menge des an den Kupferdrähten haftenden rückständigen Zinns wurde auf weniger als 80 ppm verringert.

Beispiel 4 Selbst wenn die Zinnmenge in der Lösung auf 30 g/l anstieg, blieb die Lösung durchsichtig, und die Menge des an den Kupferdrähten anhaftenden rückständigen Zinns wurde auf weniger als 80 ppm verringert.

Beispiel 5 Selbst wenn die Zinnmenge in der Lösung auf 30 g/l anstieg, blieb die Lösung im wesentlichen klar mit einer grünen Farbe, und die Menge des an den Kupferdrähten haftenden rückständigen Zinns wurde auf weniger als 80 ppm verringert.

Beispiel 6 Selbst wenn die Menge des Zinns in der Lösung auf 30 g/l anstieg, blieb die Lösung durchsichtig mit einer blauen Farbe, und die Menge des an den Kupferdrähten haftenden rückständigen Zinns wurde auf weniger als 80 ppm verringert.

Vergleich 2

Abfall bzw. Reste von zinnplattierten Kupferdrähten, die mit einem Kunststoffmaterial bzw. Plastikmaterial überzogen waren, wurden der Zinnauflösungsbehandlung in derselben Weise wie in Beispiel 2 unterworfen, mit der Ausnahme, daß die zinnauflösende Lösung kein Eisensulfat enthielt. Mit Zunahme der Menge des gelösten Zinns wurde die Lösung trüb mit einer bräunlich-grauen Farbe, offenbar auf Grund der Bildung von meta-Zinnsäure und der Ausfällung von Kupfer. Als die Menge des gelösten Zinns auf etwa 30 g/l anstieg, betrug die Menge des rückständigen Zinns, das noch an den Kupferdrähten haftete, 210 ppm. Obwohl das Waschen mit Wasser während der dreifachen Zeit derjenigen des Beispiels 2 durchgeführt wurde, konnte die Menge des rückständigen Zinns nur auf 140 ppm verringert werden. Eine solch große Menge an rückständigen Zinn war die

Folge der fest anhaftenden meta-Zinnsäure an den so behandelten Kupferdrähten.

Beispiel 7

5 kg von 4 bis 5 cm langen Abfällen bzw. Resten von elektrischen Drähten aus Phosphorbronze, plattiert mit Lötmittel ($\text{Sn}/\text{Pb} = 6/4$) mit einem Durchmesser von 0,3 bis 1,0 mm, die bei der Verarbeitung dieser Drähte bei elektronischen Vorrichtungen anfielen, wurden in einen zylindrischen Polyäthylenbehälter eingebracht. Eine Lösung mit der Zusammensetzung:

HBF_4	50 g/l
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	5 g-Cu/l
$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$	5 g-Fe/l

wurde in den Behälter von unten her eingeführt und hindurchzirkuliert, während sie aus dem Oberteil des Tanks bzw. Behälters überlief. Nach der Behandlung während 10 bis 20 Minuten mit der vorstehenden zirkulierenden Lösung bei 45°C war das ganze Phosphorbronze-Basismaterial des vorstehenden Abfallmaterials freigelegt. 30 Minuten nach Beginn der Behandlung wurde die Lösung abgezogen, und das freigelegte Basismetall wurde mit Wasser gewaschen. Bei der spektroskopischen Analyse wies ein Klumpen, erhalten durch Zusammenschmelzen einiger freigelegter Basismetalldrähte, noch 20 ppm anhaftendes rückständiges Blei auf. Dieselbe Behandlung wurde öfters wiederholt, während mit einer ausreichenden Menge Kupferfluorborat ergänzt wurde, um die Konzentration des gelösten Kupfers in der Lösung im Bereich von 3 bis 7 g/l zu halten. Selbst wenn diese Behandlung fortgesetzt wurde, bis die Zinnmenge in der Lösung auf 30 g/l anstieg, blieb die Lösung durchsichtig mit einer blauen Farbe. Nach jeder Behandlung betrug die Menge des rückständigen Bleis, das an den freigelegten Phosphorbronzedrähten anhaftete, nur etwa 20 ppm.

Beispiel 8

100 kg Phosphorbronzedrahtringe, enthaltend 8 % Zinn, mit einem Durchmesser von 4,0 mm wurden bei 600°C in einer Atmosphäre, die eine geringe Menge rückständiger Luft enthielt, getempert. Der Ring besaß eine oxydierte Oberfläche von brauner Farbe. Der oxydierte Drahtring wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur in eine Lösung der folgenden Zusammensetzung eingetaucht:

H_2O_2	10 g/l
H_2SO_4	100 g/l
$Ti(SO_4)_2$	5 g/l
$Na_4P_2O_7$	15 g/l

Nach dem Waschen mit kaltem und heißem Wasser und dem anschließenden Trocknen wies der Drahtring eine sehr helle Oberfläche auf.

Bislang wurde ein solcher Drahtring mit einer gemischten Lösung von Schwefelsäure und Natriumbichromat behandelt. Jedoch erforderte dieses Verfahren eine spezielle Ausrüstung bzw. spezielle Geräte zur Behandlung der Abfallflüssigkeit und des Wassers, die die außerordentlich giftigen sechswertigen Chromionen enthalten. Es war auch vollständig unmöglich, einen von der Neutralisation der vorstehend genannten Flüssigkeit entstammenden Schlamm zu einem unschädlichen Zustand zu behandeln.

Vergleich 3

Dieselbe Art Phosphorbronzedrahtring (phosphor bronce coil) wie in Beispiel 8 wurde in eine Lösung von im wesentlichen derselben Zusammensetzung wie in Beispiel 8, abgesehen von der Titankomponente, eingetaucht. Die freigelegte Oberfläche des Drahtrings war durch einen weißen filmartigen Niederschlag verunreinigt. Obwohl nach dem Eintauchen in die Lösung während 10 Minuten mit Wasser gewaschen und dann mit Wasser gespült wurde, wies der Drahtring Flecken von dem

weißen Niederschlag nicht nur im ganzen Inneren, sondern auch zum Teil auf der Außenseite auf. Nach dem Trocknen war die Oberfläche des Drahttrings mit weißen Pulvern überzogen.

Beispiel 9

Dieselbe Art Phosphorbronzedrahtring wie in Beispiel 8 wurde 7 Minuten in eine Lösung der folgenden Zusammensetzung bei 50°C eingetaucht:

$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_8$	20 g/l
H_2SO_4	100 g/l
Na_2SiF_6	5 g
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	5 g-Fe/l

Beim Waschen mit kaltem und heißem Wasser und anschließendem Trocknen wies der Drahtring eine sehr glänzende bzw. helle Oberfläche auf.

Beispiel 10

Dieselbe Art Phosphorbronzedrahtring wie in Beispiel 8 wurde 5 Minuten bei Raumtemperatur in eine Lösung der folgenden Zusammensetzung eingetaucht:

$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	70 g/l
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	100 g/l
Na_2TiFe	10 g/l
n-Propylalkohol	5 ccm/l

Nach dem Waschen mit kaltem und heißem Wasser und anschließendem Trocknen wies der Drahtring eine sehr glänzende bzw. blanke Oberfläche auf.

Beispiel 11

Phosphorbronze, verarbeitet zu einem Bleirahmen zur Verwendung bei einer integrierten Schaltung, wurde vor dem Silberplattieren einer Vorbehandlung unterworfen durch Eintauchen während 15 Sekunden in eine Lösung der folgenden Zusammensetzung:

H_2O_2	40 g/l
H_2SO_4	150 g/l
HBF_4	10 g/l
Propionsäure	10 g/l

Danach wurde auf die Phosphorbronze Silber in einer Stärke von 3μ plattiert. Als die Masse 1 Stunde bei $290^{\circ}C$ hitzebehandelt wurde, erschienen keine Blasen auf der plattierte Oberfläche. Bei einem üblichen Verfahren zur Vorbehandlung wurde bislang eine Lösung, bestehend aus 1 Teil Salpetersäure und 3 Teilen Phosphorsäure verwendet. Die Durchführung dieses Verfahrens wurde jedoch durch die störende Entwicklung des giftigen Stickstoffoxydases behindert.

Beispiel 12

Abfall bzw. Reste aus zinnplattierte Kupferdrähten wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur in eine Lösung der folgenden Zusammensetzung

H_2O_2	2 g/l
H_2SO_4	50 g/l
NaF	5 g/l
8-Oxychinolin	10 g/l

eingetaucht, um das Basis-Kupfermaterial zurückzugewinnen. Als das eingetauchte Abfallmaterial mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet wurde, was das ganze Basis-Kupfermaterial mit seiner natürlichen Farbe freigelegt. Die gravimetrische chemische Analyse zeigte an, daß die Menge des rückständigen Zinns, das an dem Basis-Kupfermaterial haftete, we-

niger als 100 ppm betrug, die untere Grenze der chemischen Analyse. Ferner wurde einiges freigelegtes Basis-Kupfermaterial geschmolzen. Diese geschmolzenen Materialien wurden miteinander zu einer einzigen Masse vermischt. Die spektroskopische Analyse dieser Masse zeigte an, daß die Menge des rückständigen Zinns 25 ppm betrug.

Vergleich 4

Abfall bzw. Reste von zinnplattierten Kupferdrähten wie in Beispiel 12 wurden 20 Minuten in eine Lösung der im wesentlichen gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 12, mit Ausnahme des Natriumfluorids, eingetaucht. Nach dem Waschen mit Wasser und dem anschließenden Trocknen wurde festgestellt, daß die so behandelten Drähte zum Teil Flecken von dem weißen Niederschlag von meta-Zinnsäure auf den Oberflächen aufwiesen. Die gravimetrische chemische Analyse einiger so behandelter Drähte ergab, daß die Menge an rückständigem Zinn, das an dem Basis-Kupfermaterial anhaftete, 230 ppm betrug.

Beispiel 13

Abfall bzw. Reste von zinnplattierten Kupferdrähten derselben Art wie in Beispiel 12 wurden 20 Minuten bei Raumtemperatur in eine Lösung der folgenden Zusammensetzung eingetaucht:

H ₂ O ₂	2 g/l
H ₂ SO ₄	70 g/l
künstlicher Kryolith	5 g/l
Na ₄ P ₂ O ₇	15 g/l

Nach dem Waschen mit Wasser und dem anschließenden Trocknen war das ganze Basis-Kupfermaterial mit seiner natürlichen Farbe freigelegt. Die spektroskopische Analyse ergab, daß die Menge des rückständigen, an dem Basis-Kupfermaterial anhaftenden Zinns 21 ppm betrug.

Beispiel 14

Ein Bogen aus einer Legierung aus 20 % Zinn und 80 % Blei wurde 1 Minute in eine Lösung der folgenden Zusammensetzung

NaBO ₃ · 4H ₂ O	60 g/l
HBF ₄	80 g/l
CH ₃ COOH	20 g/l

eingetaucht und dann mit Wasser gewaschen.

Selbst beim Erhitzen während 4 Stunden auf 170°C nach dem Plättieren mit Kupfer wies der Bogen keine Blasen auf der plattierten Oberfläche auf.

409845/1098

P a t e n t a n s p r ü c h e

1.) Lösung zur chemischen Auflösungsbehandlung von Zinn oder Zinnlegierungen, gekennzeichnet durch eine wäßrige Lösung, bestehend aus 0,03 bis 10 Mol/l eines Oxydationsmittels, 0,1 bis 10 g-Ion/l, ausgedrückt als Wasserstoffionenkonzentration, einer Säure, und 0,001 bis 10 Mol/l mindestens eines Zinnionen-stabilisierenden Mittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend auf einem Fluorid, einem anorganischen Fluorkomplexsalz, enthaltend ein Fluoratom als Liganden, einem Titansalz, einem dreiwertigen Chromsalz, einem Eisensalz, einem Antimonsalz und einem Vandinsalz.

2.) Lösung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxydationsmittel ein Peroxyd ist.

3.) Lösung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Peroxyd Wasserstoffperoxyd ist.

4.) Lösung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxydationsmittel ein Salz eines Metalls mit einer edleren Ionisationsneigung als Zinn ist.

5.) Lösung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz ein Kupfersalz ist.

6.) Lösung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure mindestens eine ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Amidoschwefelsäure bzw. Sulfamidsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure und Fluoroborkieselsäure.

7.) Lösung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinnionen-stabilisierende Mittel mindestens eine Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumfluorid, Ammoniumhydrogenfluorid, Fluoroborsäure, Natrium-

409845/1098

fluoroborat, Natriumhexafluorsilicat, Kaliumhexafluorotitanat, Kaliumhexafluorozirkonat, künstlichem Kryolith, Titanmonosulfat, Titandisulfat, Titantrichlorid, Chromsulfat, Chromalaun, Eisenalaun, Eisen-(III)-fluorid, Antimonsulfat, Ammonium-meta-vanadat und Natrium-ortho-vanadat.

- 8.) Lösung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinnionen-stabilisierende Mittel eine Mischung ist aus einem Fluorid und/oder einem anorganischen Fluorkomplexsalz, enthaltend ein Fluoratom als Liganden, und mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Titansalz, einem Salz des dreiwertigen Chroms, einem Eisensalz, einem Antimonsalz und einem Vanadinsalz, wobei die Mischung in einer Menge von 0,001 bis 10 Mol/l anwesend ist.
- 9.) Lösung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Peroxyd-stabilisierendes Mittel anwesend ist.
- 10.) Lösung zur chemischen Auflösungsbehandlung von Zinn oder Legierungen davon, mit denen Kupfer oder Legierungen davon überzogen sind, gekennzeichnet durch eine wäßrige Lösung bestehend aus einem Salz eines Metalls mit einer edleren Ionisationsneigung als Zinn in einer Konzentration von 2 bis 50 g/l, ausgedrückt als in dem Salz enthaltenes Metall, 0,1 bis 10 g-Ionen /l, ausgedrückt als Wasserstoffionenkonzentration, einer Säure, und 0,001 bis 10 Mol/l mindestens eines Zinnionen-stabilisierenden Mittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Fluorid, einem anorganischen Fluorkomplexsalz, enthaltend ein Fluoratom als einen Liganden, einem Titansalz, einem dreiwertigen Chromsalz, einem Eisensalz, einem Antimonsalz und einem Vanadinsalz.
- 11.) Lösung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz ein Kupfersalz ist.

409845/1098

2421313

12.) Lösung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß
die Säure Schwefelsäure ist.

409845/1093